

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 juillet 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/063266 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08K 9/06,
C08L 83/04, C08J 3/20

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003817

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2003 (19.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 16868 30 décembre 2002 (30.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHAUS-
SADE, Marc [FR/FR]; 24 rue Billon, F-69100 VILLEUR-
BANNE (FR). DERUELLE, Martial [FR/FR]; 3 rue des
Grès, F-69390 MILLERY (FR).

(74) Mandataire : TROLLET, Maurice; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, 85 rue des Frères Perret - BP62, F-69192 SAINT
FONS (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A SILICA SUSPENSION IN A POTENTIALLY CROSSLINKABLE SILICONE MA-
TERIAL

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIÈRE SILICONE EVENTUEL-
LEMENT RÉTICULABLE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a precipitated silica suspension in a silicone oil, said suspension being
useable for producing silicones crosslinkable by polyaddition, polycondensation or condensation by dehydrogenation (elastomers).
The invention aims at solving the problem of finding a compromise between cost, rheology and mechanical properties of the final
elastomers. Therefor, the invention provides a method for preparing a precipitated silica suspension treated with trimethylchlorosi-
lane, in the presence of hexamethyldisiloxane, in a crosslinkable silicone oil. HCl can be used. Grafting of the hydrophobic units
on the silica and incorporation of the polyorganosiloxane silicone material are carried out during one single processing sequence,
without passing through the powder form of the silica. Sodium silicate promoting MQ resin can be incorporated in the reaction
medium. The invention also concerns the preparation of a crosslinkable silicone elastomer composition from said suspension, and
the resulting composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne la préparation d'une suspension de silice de précipitation dans une huile silicone, cette sus-
pension étant utilisable pour produire des silicones réticulables par polyaddition, polycondensation ou déshydrogénécondensation
(élastomères). La problématique à la base de l'invention est la recherche d'un compromis entre le coût d'une part, la rhéologie et
les propriétés mécaniques des élastomères finaux, d'autre part. L'invention remédie à cela en fournissant un procédé de préparation
d'une suspension de silice de précipitation traitée à l'aide de triméthylchlorosilane, en présence d'hexaméthylidisiloxane, dans une
huile silicone réticulable. L'HCl peut être utilisé. Le greffage de motifs hydrophobes sur la silice et l'incorporation de la matière
silicone polyorganosiloxanique s'effectue lors d'une même séquence opératoire, sans passage par l'état pulvérulent pour la silice.
Du silicate de sodium promoteur de résine MQ peut être incorporé dans le milieu réactionnel. L'invention vise également l'obtention
d'une composition élastomère silicone réticulable à partir de cette suspension, ainsi que la composition ainsi obtenue.

WO 2004/063266 A1

WO 2004/063266 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATIERE SILICONE EVENTUELLEMENT RÉTICULABLE

Le domaine de l'invention est celui des silicones chargés et en particulier des
5 élastomères silicones réticulables par polyaddition ou polycondensation et des compositions silicone anti-mousses.

Plus précisément, la présente invention est relative à la préparation d'un produit intermédiaire utile pour l'obtention de ces élastomères et de ces compositions silicone anti-mousses. Ce produit intermédiaire est constitué par une suspension de charge
10 fine (telle que définie ci-dessous) :

- dans un polyorganosiloxane (POS) non porteur de fonctions réactives,
- ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vi - susceptibles de réagir par polyaddition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un autre POS,
- 15 ▪ ou dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-OR⁰ (de préférence Si-OH) susceptibles de réagir par hydrolyse/poly-condensation.

Dans le cas des élastomères silicones, les charges considérées sont des charges renforçantes, à distinguer des charges non renforçantes.

20 Les charges renforçantes les plus couramment utilisées sont de préférence des silices pyrogénées ayant une surface BET ≥ 50 m²/g. Elles doivent leur effet de renforcement d'une part, à leur morphologie et d'autre part, aux liaisons hydrogène qui se forment entre les groupes silanols sur la surface des silices et les chaînes polyorganosiloxanes. Ces interactions entre la charge et le polymère augmentent la viscosité et modifient le
25 comportement du polymère au voisinage de la surface solide des charges. Par ailleurs, les liaisons entre polymère et charge améliorent les propriétés mécaniques mais peuvent également provoquer un durcissement prématuré préjudiciable ("structuration") des compositions précurseurs des élastomères.

Les charges non renforçantes ont une interaction extrêmement faible avec le polymère
30 silicone. Il s'agit par exemple de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer. Leur effet est souvent d'augmenter la viscosité des précurseurs non vulcanisés des élastomères, ainsi que la dureté Shore et le module d'élasticité de ces derniers.

Les élastomères silicones peuvent également contenir, entre autres, des catalyseurs, des
35 inhibiteurs, des réticulants, des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

Ces élastomères réticulables par polyaddition ou polycondensation, sont façonnés avant réticulation par coulée, extrusion, calandrage, enduction, au pinceau ou au pistolet, ou par moulage par compression, par injection ou par transfert.

- 5 Les compositions silicones réticulables à froid en élastomères, par polyaddition à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 200°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes bicomposants, c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi.
- 10 Dans ces systèmes bi-composants, l'un des composants comprend le catalyseur de la réaction de polyaddition. Ce catalyseur est de préférence de nature platinique. Il peut s'agir par exemple d'un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1-,1-,3-,3-disiloxane, selon le brevet US-B-3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans
- 15 les brevets US-B-3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.
- Ce composant comportant le catalyseur comprend généralement en outre un POS de type *A* à fonctions de réticulation *Fa* : Si-alcényle, de préférence Si-Vinyle.
- L'autre composant, sans catalyseur comprend au moins un POS de type *B* à fonctions de réticulation *Fb* : Si-H.
- 20 Généralement, les POS de type *A* et les POS de type *B* comprennent au moins deux groupements Si-Vi et Si-H respectivement par molécule, de préférence en α,ω pour les POS de type *A* ; au moins l'un des deux devant comprendre au moins trois fonctions de réticulation par molécule.
- Ces systèmes bi-composants peuvent également comporter un inhibiteur du platine permettant aux composants de ne réticuler qu'une fois mélangés ensemble, éventuellement
- 25 en ayant été chauffés. Comme exemples d'inhibiteurs on peut citer : les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré, la pyridine, les phosphines et les phosphites organiques (Irgafos® P-EPQ, par exemple), les amides insaturés, les
- 30 maléates alkylés, et les alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).
- De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui ne réticulent qu'après avoir été chauffés.

- Les compositions silicones réticulables ou durcissables en élastomères par polycondensation à température ambiante ou à des températures plus élevées
- 35 (< généralement à 100°C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes monocomposants (c'est-à-dire comprenant un seul emballage) ou de systèmes bi-composants (c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi).

Dans les systèmes bi-composants, l'un des composants comprend en particulier un POS de type C présentant des extrémités réactives F_c notamment hydroxydiméthylsiloxo, l'autre composant comportant le catalyseur de la réaction de polycondensation. Ce catalyseur peut être un composé métallique, comme par exemple un composé organique de l'étain. Ce composant comportant le catalyseur peut comprendre également un agent réticulant D porteur de fonctions F_d aptes à réagir avec les fonctions réactives F_c du POS C.

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui réticulent à température ambiante, en présence d'humidité.

Dans le cas des compositions anti-mousses à base de silicones non réactifs, les charges mises en œuvre sont des charges particulières du type de celles évoquées ci-dessus pour les compositions élastomères. Ces charges agissent au travers de leur caractère indéformable, leur géométrie et leurs dimensions ainsi que par l'intermédiaire des interactions qu'elles échangent avec le milieu environnant.

La préparation de suspensions concentrées (empâtages) de charges particulières renforçantes dans des huiles silicones réactives ou non, destinées à produire des élastomères réticulables ou des compositions silicone anti-mousse, est une étape des procédés d'élaboration des compositions élastomères largement répandue dans le domaine des élastomères silicones.

Les charges particulières renforçantes les plus connues sont à base de silice de pyrogénéation, mais des substances telles que la silice de précipitation, l'oxyde de titane, par exemple, peuvent également être utilisées dans certains cas.

Ces charges ont une surface spécifique BET d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à généralement $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce sont des poudres ultrafines qui peuvent être dispersées dans des huiles silicones.

Cette dispersion pose des problèmes de mélange de la charge pulvérulente avec l'huile et l'on doit particulièrement veiller à obtenir une distribution uniforme de la charge dans la suspension.

Une autre difficulté à surmonter est liée à la rhéologie des suspensions préparées. En effet, il est clair que l'introduction dans l'huile silicone d'une charge particulière pulvérulente de très faible granulométrie, induit nécessairement une augmentation notable de la viscosité. Or cette caractéristique, bien qu'elle soit associée à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques pour les élastomères silicones comprenant la suspension comme matière première, est préjudiciable à la manipulation et au façonnage de la suspension et des compositions silicones en contenant. Il est en effet plus commode de manipuler pour le moulage, l'extrusion, l'enduction ou le façonnage, des compositions fluides qui se prêtent aisément au pompage, à l'écoulement ou au mélange avec des additifs fonctionnels, entre autres.

Concernant les anti-mousses, des compositions fluides sont généralement recherchées ; l'utilisation d'un intermédiaire de fabrication consistant en une suspension concentrée conforme à l'invention décrite ci-après, est un moyen d'atteindre cet objectif.

5 Ces problèmes liés à la manipulation des charges renforçantes et à la très grande viscosité des empâtages les contenant, engendrent un troisième inconvénient majeur d'ordre économique lié à la complexité des matériels à utiliser.

10 La problématique ici considérée peut donc se résumer comme étant la recherche d'un nouveau procédé de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones :

- qui conduise à des suspensions homogènes et ayant une fine distribution des particules dans la matrice silicone,
- qui procure une adaptation de la rhéologie de la suspension aux contraintes de manipulation ("*processabilité*"),
- 15 ○ qui permette d'obtenir in fine des elastomères réticulés présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes,
- et qui soit économique.

20 On connaît un certain nombre de procédés de préparation de suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones couplé à un traitement de compatibilisation de la charge particulière fine (silice). Ce traitement est destiné à rendre la charge renforçante -de préférence silicique- compatible avec la phase silicone. En effet, ce type de charge plutôt hydrophile, gagne à devenir hydrophobe pour pouvoir exercer au mieux sa fonction de renforcement mécanique de la matière silicone, une fois réticulée.

25 Il existe principalement deux types d'agents de compatibilisation :

- ceux à base d'HexaMéthylDisilaZane (HMDZ),
- et ceux à base d'halogénosilanes (chlorosilanes).

30 Ce traitement de compatibilisation peut intervenir avant et/ou pendant et/ou après l'incorporation de la charge (e.g. silice) dans les huiles polyorganosiloxanes.

35 De nombreux documents brevets se rapportent à la préparation de suspensions de silice traitée HMDZ dans une matière silicone polyorganosiloxanique.

Il en est ainsi pour les références suivantes:

- La demande de brevet français FR-A-2 320 324 décrit un procédé de distribution homogène dans des huiles polyorganosiloxaniques, d'une charge à base de silice de pyrogénéation fortement dispersée et de surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g. Ce procédé est caractérisé en ce que la charge est traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de compatibilisation (hexaméthylidisilazane). Ce traitement de comptabilisation de la silice avec l'huile silicone peut être qualifié de "précoce" puisque l'HMDZ est présent dès la mise en contact de la silice de combustion renforçante avec cette huile silicone.
- 10 ➤ La demande de brevet européen EP-A-0 462 032 décrit un procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions réticulables par réaction de polyaddition. Dans ce procédé, le traitement de compatibilisation à l'aide d'hexaméthylidisilazane, intervient après l'incorporation de la silice dans l'huile silicone. Ce mode de traitement est ici qualifié de "tardif".
- 15 ➤ Le brevet américain US-B-4 785 047 divulgue un traitement mixte de comptabilisation, à la frontière entre les traitements précoces et tardifs évoqués ci-dessus. Ce brevet concerne plus précisément un procédé de préparation d'élastomères silicones transparents.
- 20 ➤ Les demandes de brevet PCT WO-A-98/58997 et WO-A-00/37549 concernent des procédés de préparation d'empâtages comportant des huiles silicone réactives par polyaddition et polycondensation, respectivement, dans lesquels on introduit une première fraction d'HMDZ (moins de 8 % du total) avant la mise en présence de l'huile silicone/silice de combustion en poudre et le reste de l'HMDZ après.
- 25 ➤ La demande de brevet PCT WO-A-02/44259 divulgue la préparation d'une suspension de silice de précipitation dans une huile silicone, cette suspension étant utilisable pour produire des silicones réticulables par polyaddition ou par polycondensation (élastomères RTV). La silice de précipitation est traitée à l'aide d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) introduit en deux fractions (15 et 85 %) dans une huile silicone réticulable. La première fraction est d'abord mise en contact avec la silice de précipitation et l'eau.
- 30
- 35 S'agissant des préparations de compositions silicones comprenant une charge silicique rendue hydrophobe à l'aide de chlorosilanes, on peut citer les documents brevets suivants :

- Le brevet US-B-3 122 520 divulgue l'hydrophobisation de silice, consistant à mettre en présence une bouillie aqueuse de silice avec de l'HCl et à chauffer ce mélange entre 50 et 250° C (pH proche de 0). Sont ajoutés ensuite l'alcool isopropylique et l'héxaméthyl-
disiloxane. L'alcool isopropylique ou tout autre solvant organique non miscible à l'eau, 5 permet le transfert de la silice "*hydrophobisée*" dans une phase organique. La phase aqueuse est séparée de la phase organique et on termine l'élimination de cette phase aqueuse par une étape de dévolatilisation.
- Le document WO-A-01/14480 enseigne la présence d'un agent de couplage (a) 10 (e.g. $\text{Me}_2\text{ViSiCl}_2$) et d'un composé (b) hydrophobisant organométallique (e.g. Me_2SiCl_2). L'alcool isopropylique, l'HexaMéthylDiSiloxane (HDMS ou M_2) ou le toluène font également partie des réactifs en plus de la bouillie de silice aqueuse. La température est également augmentée (65° C).
- Le contenu du document WO-A-01/12730 est comparable à celui du document WO-A- 15 01/14480. L'hydrophobisation de silice sous forme de bouillie aqueuse est réalisée à pH acide (H_2SO_4 ou HCl), en présence d'isopropanol, d'HMDS avec un chauffage à 60-70°C. Les particules de silice précitée hydrophobisées sont ensuite transférées dans une phase organique à base d'hexane par exemple. Le but est d'avoir 2 à 15 OH /nm², une 20 mouillabilité méthanol de 15 à 45 % et, après neutralisation, une teneur en carbone réduite (proche de 0) et un pH compris entre 3 et 10 et une blancheur M_1 inférieure à 0,4 %.
- Le document EP-A-1 048 696 (= US-B-6 184 408) concerne un procédé pour la 25 préparation de silice précipitée, dans lequel cette silice précipitée est mélangée à de l'alcool isopropylique, à de l'eau, à de l'HMDS, puis à de l'HCl concentré et enfin à nouveau à de l'alcool isopropylique. Après trois heures de mélange à température ambiante, on met en œuvre du toluène dans lequel s'opère le transfert de la silice précipitée hydrophobisée.
- 30 L'HDMS peut être remplacée par le Me_2SiCl_2 .
- Le document US-B-5 919 298 divulgue le traitement de silice de combustion avec de l'HMDS, de l'HCl, de l'eau et de l'isopropanol. L'hydrophobisation s'effectue à 35 température ambiante. Ce brevet divulgue également le remplacement de l'HMDS par une combinaison hexenyldiméthylchlorosilane et diméthylchlorosilane, avec une mise en œuvre ultérieure d'hexane pour effectuer le transfert de la silice hydrophobisée dans une phase organique.

- Dans le document WO-A-99/36356, la silice mise en œuvre est sous forme de bouillie aqueuse et le milieu réactionnel comprend du Me_2SiCl_2 en plus de l'isopropanol et de l'HCl. Le transfert s'effectue dans l'heptane. L'hydrophobisation est réalisée à température ambiante.

Dans tous ces documents illustrant la voie chlorosilane pour le traitement de compatibilisation, la silice de renforcement "*hydrophobisée*" est isolée sous forme de poudre, pour être stockée dans cet état et incorporée ensuite dans une matière silicone comprenant des huiles polyorganosiloxaniques réticulables. Il ne s'agit donc pas de procédés continus de préparation de compositions silicones chargées en silice hydrophobe, intégrant aussi bien le traitement d'hydrophobisation que le mélange de cette silice avec des matières silicones polyorganosiloxaniques.

Ces procédés connus ne sont donc pas des plus économiques, en raison de leur complexité (nombreuses manipulations) et des importantes quantités d'énergie qu'ils requièrent pour la mise sous forme de poudres de la silice hydrophobe et pour le mélanges de ces poudres avec des huiles polysiloxaniques, qui peuvent être relativement visqueuses.

- Le brevet américain US-B-5 942 590 décrit la préparation d'un gel de silice dans lequel est incorporée une silice colloïdale, ce gel de silice étant rendu hydrophobe par traitement avec du diméthylchlorosilane à pH 5,5. Selon cette préparation, un hydrogel de silice est préparé à partir de silicate de sodium et d'eau acidifiée avec HCl. De la silice colloïdale est ajoutée à cet hydrogel, et on ajuste le pH de la solution ainsi obtenue à 2,5. Le passage du pH de 2,5 à 5,5 et l'ajout d'une solution de silicate de sodium entraîne la transformation de la suspension de silice en gel de silice. Après élimination d'une partie de l'eau par chauffage à reflux sous agitation pendant deux heures, le gel de la silice est additionné d'isopropanol et de diméthylchlorosilane. Cet ajout est suivi d'une étape de chauffage au cours de laquelle la silice est fonctionnalisée par le diméthylchlorosilane. Après élimination d'eau, d'HCl et d'isopropanol par décantation, une silice hydrophobe est récupérée dans le toluène. Ce dernier est ensuite éliminé par dévolatilisation thermique, pour obtenir un gel hydrophobe sec. Le diméthylchlorosilane peut être remplacé par l'hexaméthyl-disiloxane (M_2).

Ces gels secs de silice hydrophobes peuvent être utilisés comme charge de renforcement dans des compositions élastomères silicone.

Le passage obligatoire par un gel de silice hydrophobe sec est un inconvénient notable du contenu technique du document. En effet, cela sous-tend un traitement thermique coûteux, qui rend le procédé plus complexe. En outre, il doit être souligné que les ajustements de pH prévus dans le procédé selon l'US-B-5 942 590, ne sont pas facile à

mettre en œuvre dans un procédé industriel. De plus, ils sont susceptibles de générer des sels gênants notamment du fait qu'ils induisent de l'instabilité, qu'ils sont porteurs d'une hydrophilie résiduelle et qu'ils peuvent nuire à la transparence du matériau.

5 Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé économique de préparation d'une suspension d'une charge particulaire traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation à base d'aminosilanes ou d'halogénosilanes, dans une huile silicone, cette suspension pouvant être utile comme matière première pour l'élaboration :

- 10
- de compositions silicones bicomposantes, voire monocomposantes, réticulables notamment par polyaddition, polycondensation ou déshydrogénécondensation, en élastomères silicones,
 - ou de compositions silicone anti-mousse.

15 Ce procédé se doit de satisfaire au cahier des charges suivant :

- couplage dans une seule et même séquence de fabrication du traitement de compatibilisation de la silice notamment à l'aide d'aminosilanes ou d'halogénosilanes et mélange de la silice avec une matière silicone polysiloxanique susceptible d'être utilisée directement comme matière première pour la préparation de compositions silicones réticulables,
- 20 - uniformisation et homogénéisation de la distribution de la charge dans l'huile silicone,
- optimisation de la dispersion,
- viscosité adaptée à la manipulation et à la transformation de la suspension,
- 25 - propriétés mécaniques des élastomères résultants d'un niveau acceptable, ou propriétés anti-mousse de qualité,
- coût réduit.

30 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères, qui soit adaptée à des matières (huiles) silicone ayant une grande longueur de chaîne (par exemple ayant au moins 100 motifs D -cf nomenclature infra-) et donc visqueuses et difficiles à malaxer même dans des malaxeurs de forte puissance.

35 Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères, qui soit simple à mettre en œuvre et applicable à l'échelle industrielle.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé performant et direct d'obtention d'une suspension de charge renforçante dans une huile silicone pour élastomères, ce procédé étant du type de celui visé dans les objectifs susmentionnés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention
5 d'une composition silicone, réticulable par polyaddition ou polycondensation voire déshydrogénécondensation, pour former un élastomère et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention
10 d'une composition silicone anti-mousse et comprenant comme élément constitutif la suspension telle qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, selon un premier mode de mise en œuvre, un procédé de préparation d'une
15 suspension d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (*MS*) comprenant :

➤ *MS₁ polyaddition*:

- au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange
20 avec au moins un POS (*E*) non réactif ;
- et au moins un POS de type *B* porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS *A* ;

○ et/ou *MS₂ polycondensation* :

- au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions
25 *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange
30 avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

➤ et/ou *MS₃ polydéshydrogénécondensation* :

- au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions
35 *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc'* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) d'au moins un POS de type *B'*, ce POS *C'* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

- et au moins un POS de type B' porteur de fonctions de réticulation Fb' (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation Fb' OH ou OR' du ou des POS C' ;
- et/ou MS_4 ;
- 5 ▪ ou au moins un POS (E) non réactif ;
- cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénécondensation ou des compositions silicone anti-mousse ;
- 10 • ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulaire silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau ;
- l'agent de compatibilisation (AC) étant :
 - 15 ~ $AC\ I$ (Voie I) : soit sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyl-tétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré;
 - 20 ~ $AC\ II$ (Voie II) : soit sélectionné parmi les halogénosilanes R^c -substitués avec R^c = hydrogène, alkyle en C_1 - C_{30} , alcényle en C_2 - C_{30} , aryle, et R^c étant éventuellement substitué (de préférence halogéné), de préférence parmi les chlorosilanes R^c -substitués et leurs mélanges;
- ledit procédé étant caractérisé :
- 25 1. en ce que :
 - selon la voie I :
 - 30 Ia)-- la charge particulaire est sélectionnée dans le groupe des silices de précipitation,
 - 35 Ib)-- l'agent de compatibilisation ($AC.I$) ajouté en une ou plusieurs fractions quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation,
 - Ic)-- le mélange de tout ou partie de la MS , de la charge, d'eau, et de l' AC ou des AC , est réalisé éventuellement en partie à chaud et en faisant en sorte que

la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral $r = (\text{eau} / \text{eau} + \text{silice}) \times 100$ se définisse comme suit: $40 \leq r \leq 99$, de préférence $60 \leq r \leq 90$,

5 Id)-- éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau relarguée et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,

Ie)-- éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,

10 If)-- et on refroidit si nécessaire,

➤ selon la voie II :

15 IIa)-- on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :

- de la silice,
- de l'eau éventuellement acidifiée,
- au moins un stabilisant de liaisons hydrogène,

de préférence en faisant en sorte que le pH de cette suspension soit ≤ 2 , de préférence ≤ 1 ,

20

IIb)-- éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone *MS*, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape IIa),

25 IIc)-- on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs $\equiv\text{Si}-(\text{R}^c)_1 \text{ à } 3$ avec $\text{R}^c =$ hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, aryle, ces groupements R^c étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en mettant cette silice en présence d'*AC II* de type halogénosilanes agissant à titre de précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud,

30

IId)-- on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse,

35 IIe)-- éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

IIf)-- on refroidit si nécessaire,

IIg)-- éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,

IIh)-- on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone *MS* avec la charge désormais hydrophobe,

IIi)-- on évapore l'eau résiduelle,

IIj)--et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée,

les voies I & II conduisant à une huile (ou empâtage) constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable,

2. et en ce que l'on met en œuvre au moins un autre agent de compatibilisation (*AC III*) choisi dans le groupe comprenant :

(i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;

(ii) les résines siloxaniques ;

(iii) les silanes ;

(iv) et leurs mélanges ;

à l'exclusion :

▪ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;

▪ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;

▪ et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

Selon un deuxième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

(i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;

(ii) les résines siloxaniques ;

- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

5 avec la condition C1 selon laquelle si $AC = AC I$ et si $AC III$ comprend au moins un POS α,ω -dihydroxylé (i),
alors ce dernier est associé avec au moins un élément des sous-groupes (ii) à (iii);

et sans exclusion :

- 10 ▪ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

15 Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation ($AC III$) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{IIIi} dans lesquelles R^{IIIi} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même
20 définition que celle donnée supra pour R^c ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

25 avec la condition C2 selon laquelle si $AC = AC I$, alors $AC I$ est différent de tout agent de compatibilisation sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, en particulier les disilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane;

30 et sans exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- 35 ▪ et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

 Selon un quatrième mode de mise en œuvre de l'invention, l'agent de compatibilisation ($AC III$) est choisi dans le groupe comprenant :

- 5
- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;
 - (ii) les résines siloxaniques ;
 - (iii) les silanes ;
 - (iv) et leurs mélanges.

10 Cet agent de compatibilisation (*AC III*) est associé à au moins un catalyseur de condensation sélectionné de préférence parmi :

- les bases fortes, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : KOH, LiOH, NaOH et leurs mélanges ;
- les sels métalliques, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : les sels d'étain, les sels de titane et leurs mélanges ;
- 15 ▪ les sels d'acide triflique ;
- et leurs mélanges.

Ce quatrième mode de réalisation ne prévoit pas l'exclusion :

- 20 ▪ des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

25 Il est du mérite des inventeurs, après de nombreuses recherches et expérimentations, d'avoir découvert de nouveaux agents de compatibilisation *AC III* qui améliorent sensiblement la cohésion et l'homogénéité de la suspension silice hydrophobe/huile silicone et donc in fine les fonctions de renfort mécanique assurées par la charge au sein du silicone.

30 Il était d'autant moins évident d'envisager l'usage d'*AC III* que de tels agents de compatibilisation conduisent à des silices parfaitement bien traitées, qui ne nécessitent pas de post-traitement.

Les avantages de ce nouveau procédé d'élaboration de suspensions siliciques, sont notamment :

- 35 ♦ réduction significative du coût ;
- ♦ mise en œuvre facile ;
- ♦ obtention de suspensions douées de qualités rhéologiques et d'un comportement viscoélastique appropriés (pas ou faible seuil d'écoulement

5 avec une viscosité ajoutée en fonction de la teneur en silice et de la viscosité des huiles mises en oeuvre); en particulier, elles ont une fluidité stable dans le temps et adaptée aux opérations de manipulation et de transformation, telles que le pompage, l'acheminement, le mélange, le façonnage, le moulage, l'extrusion, etc...., et ce y compris pour des huiles

- ♦ mise en œuvre -débullage- facilité pour les compositions élastomères préparées à partir de ces suspensions;
- ♦ et de surcroît, transparence améliorée des compositions élastomères préparées à partir de ces suspensions.

15 L'un des intérêts majeurs de l'invention est que cet acquis économique ne se fait pas au détriment des autres avantages du procédé et des propriétés mécaniques finales de l'élastomère réticulé ou des propriétés anti-mousse, selon le cas.

Au sens de l'invention, l'éventualité attachée dans la voie II à l'étape IIe) de soutirage de la phase aqueuse s'interprète comme suit :

- pour une composition silicone élastomère, l'étape IIe) est obligatoire et elle est même parachevée par une dévolatilisation (distillation) pour éliminer en totalité les volatils dont l'eau;
- pour une composition silicone anti-mousse, on peut éventuellement s'affranchir d'éliminer les espèces volatiles dont l'eau, en vue d'une émulsification ultérieure.

25 Toujours dans la voie II, par "silice hydrophobe séchée", on entend au sens de la présente invention et dans tout le présent exposé, une silice hydrophobe comportant moins de 10 % d'extractibles non fixés sur la silice hydrophobe. Le terme "extractibles" désignant:

- soit des produits volatils éliminables de la silice hydrophobe, par traitement d'une heure à 150°C, à pression atmosphérique normale ;
- soit des produits extractibles de la silice hydrophobe par contact avec un solvant des silicones (e.g. hexane, cyclohexane, heptane, CCl₄, octane, dichlorométhane, toluène, méthyléthyl-cétone, méthylisobutylcétone, white spirit, xylène), à raison de 5 et 30 % en poids de silice hydrophobe par rapport au solvant, pendant au moins 8 jours, sous agitation, à 25 °C et sous pression atmosphérique normale.

Un autre point à noter s'agissant de la voie II est qu'il peut être intéressant de prévoir un pH par exemple inférieur ou égal à 2, de préférence à 1, au moins lors de l'étape IIa).

- 5 Selon une modalité préférée de l'invention, l'agent de compatibilisation *AC III* est incorporé après l'*AC I* ou l'*AC II*, de préférence après le soutirage de tout ou partie de la phase aqueuse, pour autant que ledit soutirage intervienne.

- 10 Concernant les *AC III* (i), les POS α,ω -dihydroxylés plus spécialement retenus sont les polydialkylsiloxanes α,ω -bis(dialkylhydroxysiloxy), à chaînes courtes, par exemple de poids moléculaire inférieur ou égal à 1000g/mole.
Les substituants alkyles de ces POS sont préférablement des alkyles en C1-C6 et plus préférablement encore des méthyles.

- 15 Concernant les *AC III* (ii), il est tout d'abord précisé que par "résine siloxanique", on entend au sens de l'invention une résine comprenant des motifs siloxy Q et/ou T et éventuellement des motifs siloxy M et/ou D et/ou $Q^{ORq'}$ et/ou $T^{ORr'}$ et/ou $M^{ORm'}$ et/ou $D^{ORd'}$.

- 20 Les règles de nomenclature suivantes sont adoptées dans le présent exposé pour les motifs siloxy :

M : $(R^m)_3SiO_{1/2}$

avec R^m = hydrogène, alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, ces groupements R^m étant éventuellement substitués (de préférence halogénés)

25

$M^{ORm'}$: $(R^m)_a(ORm')_bSiO_{1/2}$

avec R^m tel que défini supra et $a+b = 3$ et $Rm' = H$ ou radical de même définition que R^m

D : $(R^d)_2SiO_{2/2}$

- 30 avec R^d ayant la même définition que celle donnée supra pour R^m

$D^{ORd'}$: $(R^d)(ORd')SiO_{2/2}$

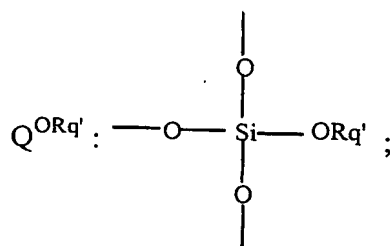
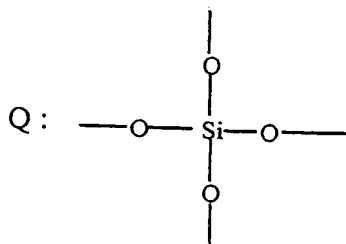
avec R^d tel que défini supra et $Rd' = H$ ou radical de même définition que R^m

- 35 T : $(R^t)SiO_{3/2}$

avec R^t ayant la même définition que celle donnée supra pour R^m

$T^{ORt'}$: $(ORt')SiO_{3/2}$

avec $Rt' = H$ ou radical de même définition que R^m



avec $Rq' = H$ ou radical de même définition que R^m .

5

En outre, les résines siloxaniques *AC III* (iii) plus spécialement retenues sont les résines MQ , $MM^{ORM'}Q$, $MQQ^{ORQ'}$ ou $MM^{ORM'}QQ^{ORQ'}$.

10 Avantageusement, *AC III* est ajouté à hauteur de 0,5 à 40 % en poids, de préférence 0,5 à 40 % en poids par rapport à la quantité de charge particulaire silicique mise en œuvre dans la suspension.

Il est intéressant de noter les quantités d'*AC III* utilisées sont relativement faibles pour un effet très significatif d'amélioration des propriétés de "l'empâtage" silice-dans-huile silicone obtenu.

15 C'est le cas notamment pour *AC III* (i) = POS α,ω -dihydroxylé court (poids moléculaire ≤ 1000 g/mole) qui, pour des taux de silice sensiblement identiques, permet par exemple de diviser au moins par 5 la viscosité des empâtages.

20 L'invention vise également un traitement destiné à rendre la silice hydrophobe, lequel traitement étant susceptible d'être mis en œuvre dans le procédé de préparation d'une suspension d'une charge (par ex. silicique) dans une silicone.

Ce procédé est caractérisé en ce que, selon la voie II :

IIa') on met en présence :

- 25 ■ une suspension aqueuse de silice comprenant 100 parties en poids sec de silice, éventuellement acidifiée à l'aide de 20 à 60 (de préférence de 30 à

- 50) parties en poids d'au moins un acide, sachant que le pH de la phase non aqueuse de préférence est \leq à 2, et plus préférentiellement encore \leq à 1,
- 0 à 500 (de préférence 0 à 300) parties en poids d'un précurseur de résine silicone siloxanique, de préférence du silicate de sodium,
 - 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids d'un stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène non aqueux,
 - 5 à 500 (de préférence de 10 à 200) parties en poids sec d'au moins un halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes formés par des motifs -Si-(R^c)₁ à 3 avec R^c = hydrogène, alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, ces groupements R^c étant éventuellement substitués (de préférence halogénés),
 - 40 à 2000 (de préférence de 50 à 800) parties en poids de matière silicone MS,
- 15 IIb') on chauffe le milieu réactionnel ainsi obtenu,
IIc') éventuellement on refroidit,
IId') on soutire la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,
IIe') on récupère la phase non aqueuse comprenant la silice désormais hydrophobe,
IIf') éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,
- 20 IIg') éventuellement on élimine le liquide de la phase non aqueuse pour récupérer la silice hydrophobe sous forme pulvérulente.

Cette succession d'opérations permet d'optimiser le greffage de motifs \equiv Si-R^c hydrophobes sur la silice.

25

Avantageusement, dans la voie II, on peut fait intervenir lors de l'étape IIa), au moins un précurseur de résines siloxaniques (notamment MQ) telles que définies ci-dessus. Ce précurseur est de préférence un silicate, et plus préférentiellement encore un silicate de sodium.

30 Le précurseur de telles résines siloxaniques (préférentiellement un silicate de sodium) se transforme en acide polysilicique en présence d'eau acidifiée à un pH de préférence \leq 2. Cet acide forme un réseau de motifs Q qui s'agrègent sur la silice initialement mise en œuvre. La fonctionnalisation ("hydrophobation") de réseau à l'aide d'AC II intervient ensuite.

35 On obtient ainsi une phase silicone contenant de la résine siloxanique avec un coeur Q de forte taille. La phase aqueuse est dénuée de toute trace de silice.

Le précurseur de résines siloxaniques est mis en œuvre à raison de 20 à 60 de préférence 30 à 50 % en poids par rapport à la charge particulaire mise en œuvre.

En pratique, le précurseur de résines siloxaniques peut être dans la forme d'une solution aqueuse.

Les conditions de formation de résines siloxaniques sont avantageusement les suivantes : celles conformes au contenu technique des brevets US-B-2,676,182 et US-B-2,814,601.

5

Suivant une variante intéressante du procédé selon l'invention, on greffe sur la silice des motifs fonctionnels autres que les motifs hydrophobes, en mettant cette dernière en présence d'halogénosilanes précurseurs de ces greffons fonctionnels.

10

Les fonctions susceptibles d'être procurées à la silice par ces motifs sont par exemple les suivantes : bactéricide, bactériostatique, chromophore, fluorescence, "anti-fouling", modificateur d'indice de réfraction, couplage avec le réseau silicone (e.g. halogéno-alcoxy-alcényl-silane, ... et leurs associations.

15

Pour parfaire le procédé selon l'invention, les conditions les plus appropriées se sont avérées être celles consistant à choisir :

20

- une ou des silice(s) de précipitation, se présentant de préférence essentiellement sous forme de bouillie et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m²/g,
- et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

On donne ci-après plus de détails sur les silices de précipitation préférées conformément à l'invention.

25

Classiquement, une silice de précipitation résulte d'une succession d'opérations qui peuvent être par exemple :

30

- précipitation de la silice en phase aqueuse par acidification, par addition d'acide sur un pied de cuve de silicate ou par addition simultanée totale ou partielle d'acide et de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate,
- filtration permettant de récupérer une phase enrichie en silice,
- éventuellement délitage du filtrat de silice précipitée pour préparer une suspension aqueuse facilement manipulable,
- éventuellement séchage de la silice précipitée,
- éventuellement broyage et/ou compactage de la poudre de silice précipitée,
- 35 - et éventuellement ensachage de la silice précipitée en poudre ainsi obtenue.

La préparation de silice précipitée utilisée dans le cadre de l'invention, est décrite dans les documents EP-A-0 520 862, WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128.

Ainsi, la silice précipitée mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous forme de poudre ou de sous forme de bouillie aqueuse prélevée au stade de la filtration ou du délitage.

5 Au sens de l'invention, le terme "poudre" employé pour qualifier la silice précipitée, désigne de la silice précipitée à l'état solide, se présentant en général sous forme pulvérulente ou sous forme de granulés ou de billes sensiblement sphériques.

10 Suivant une caractéristique préférée de l'invention, on choisit une ou des silice(s) de précipitation dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m²/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25° C de la suspension (empâtage) soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à inférieure ou égale à 150 Pa.s. La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme NFT 45007 de novembre 1987.

15 Avantageusement, la charge de silice de préférence (de précipitation) représente de 10 à 50 % en poids de la suspension. En pratique, cette charge est de l'ordre de 30 ± 10 % en poids.

20 Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools (en particulier l'alcool isopropylique, l'éthanol et le butanol), les cétones (en particulier la MéthylIsoButylCétone : MIBK), les amides (en particulier la DiMéthylACétamide : DMAC), les alcanes (en particulier la
25 tétrahydrofuranne : THF) et leurs mélanges.

Il peut être noté que l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) qui intervient éventuellement dans le procédé selon l'invention, est plutôt réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est
30 choisi dans le groupe comportant : HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et leurs mélanges.

Un autre moyen que l'apport extérieur d'acide pour maintenir le pH de la suspension aqueuse (phase aqueuse) en dessous de la limite requise, consiste en la formation in situ d'acide -de préférence d'HCl- par réaction de l'halogénosilane précurseur
35 de motifs hydrophobes, avec l'eau.

De préférence, la matière silicone MS comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthylidisiloxane (M_2).

5 L'(ou les)oligoorganosiloxane(s) de la MS peut (peuvent) être associé(s) à un ou plusieurs polyorganosiloxanes (POS) de tous types, notamment A,B,C,D,E tels que visés supra et définis plus en détails infra.

Au sens de l'invention, le terme "oligoorganosiloxane" désigne un oligomère siloxanique comprenant de 2 à 10 unités siloxy de type M, D, ou T, telles que définies supra, tandis qu'un polyorganosiloxane désigne un polymère en comprenant de 11 à 10000, de
10 préférence de 100 à 5000.

La matière silicone MS de nature oligoorganosiloxanique correspond préférentiellement à la première fraction éventuellement mise en œuvre, lors de l'étape IIb) du procédé selon l'invention de préparation d'une suspension de silice dans une huilesilicone.
15

Suivant une caractéristique préférée mais non limitative, l'halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes est un alkylhalogénosilane, de préférence un alkylchlorosilane, et plus préférentiellement encore un méthylchlorosilane. Cet alkylhalogénosilane est très avantageusement un bloqueur de type monosilane, par
20 exemple le $(CH_3)SiCl$. Ce bloqueur limite la croissance de la silice, voire de la résine siloxanique issue du silicate de préférence de sodium, mis en œuvre à l'étape IIa) ou IIa').

Conformément à l'invention, il n'est pas exclu de prévoir en complément ou en remplacement du (ou des) bloqueur(s) préféré(s) susvisé(s), un ou plusieurs
25 halogénosilane(s) différent(s) et choisi(s) dans le groupe comprenant :

- les dialkyldihalogénomonomosilanes par exemple $(CH_3)_2SiCl_2$,
 - les dialkylhydrogénohalogénomonomosilanes par exemple $(CH_3)_2SiCl_2$,
 - les alkylhydrogénodihalogénomonomosilanes par exemple CH_3SiHCl_2 ,
 - les alkylalcényldihalogénomonomosilanes par exemple $(CH_3)ViSiCl_2$,
 - 30 ▪ les dialkylalcénylhalogénomonomosilanes par exemple $(CH_3)_2ViSiCl$,
 - les alkyltrihalogénomonomosilanes par exemple $(CH_3)SiCl_3$,
 - les hydrogénotrihalogénomonomosilanes par exemple $HSiCl_3$,
 - lesalcényltrihalogénomonomosilanes par exemple $ViSiCl_3$,
 - et leurs mélanges.
- 35

L'alkyle peut être un alkyle en C_1 - C_{30} , l'alcényle un alcényle en C_2 - C_{30} . Les substituants alkyle, alcényle ou hydrogéné peuvent être associés ou remplacés par un aryle. Ces

groupements alkyles, alcényles, ou ayles peuvent être éventuellement substitués (de préférence halogénés).

L'alkyle et l'halogène préférés sont le méthyle et le chlore respectivement et l'alcényle est de préférence Vi = vinyle.

5

Pour plus de détails sur la voie I de préparation d'une suspension de silice hydrophobe dans une huile silicone, on se référera au WO-A-02/44259 dont le contenu est intégralement incorporé au présent exposé.

10

En pratique, le procédé selon la voie II peut par exemple consister essentiellement à utiliser une poudre de silice précipitée et à mettre en œuvre les opérations suivantes :

- on introduit dans l'enceinte agitée de préparation, les produits concernés dans l'ordre suivant :

15

1. la suspension aqueuse de silice, éventuellement en plusieurs fractions, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence constitué par de l'alcool isopropylique-, éventuellement un acide -de préférence HCl- ;

20

2. un halogénosilane précurseur de motifs hydrophobes : $-\text{Si}-(\text{R}^c)_{1 \text{ à } 3}$ avec R^c tel que défini supra et correspondant par exemple à un alkyle en C_1 - C_{10} ou un alcényle en C_2 - C_{12} , - et plus préférentiellement encore à $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -;

25

3. une partie de la MS constituée par au moins un oligoorganosiloxane - de préférence l'hexaméthylidisiloxane (M_2)- ;

30

- on chauffe à une température voisine de la température de reflux du stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène -de préférence celle de l'alcool isopropylique comprise entre 70 et 80 °C ;
- éventuellement, on refroidit ;
- on sépare la phase aqueuse de la phase non aqueuse -de préférence par décantation- ;
- on élimine la phase non aqueuse ;
- éventuellement au moins une fois, on procède à un lavage de cette phase non aqueuse, à l'aide d'un liquide aqueux puis on élimine la phase aqueuse de lavage ;
- on mélange la phase silicone non aqueuse, éventuellement lavée, avec la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la silice désormais hydrophobe, cette MS comprenant de préférence au moins un polyorganosiloxane POS ;
- on recueille une suspension huileuse de charge silicique particulière hydrophobe dans une matière silicone MS réticulable.

35

Dans ce mode de mise en œuvre avec de la silice précipitée en poudre, les proportions des différents ingrédients sont les suivantes (en parties en poids sec pour tout ce qui n'est pas de l'eau) :

- silice : 100 ;
- 5 - acide (e.g. HCl) : 20 à 60, de préférence de 30 à 50 ;
- précurseur de $-\text{Si}-(\text{R}^o)_{1 \text{ à } 3}$ {e.g. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ }, 5 à 500, de préférence de 10 à 200 ;
- stabilisant/initiateur de liaisons H (e.g. isopropanol) : 0 à 20, de préférence de 1 à 10 ;
- huile de MS : 40 à 2000, constituée exclusivement ou non d'oligoorganosiloxane –de préférence de M_2 ;
- 10 - eau : 2 à 8000, de préférence 200 à 1000.

La silice utilisée se présente en pratique essentiellement sous forme de bouillie de silice(s) précipitée(s). Cela évite l'étape de préparation de la bouillie dans l'enceinte de préparation. Par ailleurs, il est clair que la manipulation d'une bouillie est beaucoup plus
15 aisée que la manipulation de grands volumes de poudre, qui de plus oblige à chasser l'air correspondant du mélange en cours de réalisation.

La siccité de la bouillie de silice est généralement comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 10 et 40 % en poids.

Ce nouveau procédé de préparation s'avère particulièrement économique et
20 permet une incorporation facile des ingrédients avec des outils peu consommateur d'énergie. En effet, la composition reste facilement malléable tout au long du procédé sans que cela ne nécessite énormément de puissance pour le malaxage. Ce procédé aboutit de plus, dans le cas des élastomères silicone réticulables, à des propriétés d'usage des élastomères tout à fait à la hauteur des spécifications attendues, par comparaison aux
25 procédés classiques à l'aide de silice de combustion. Il en va de même en ce qui concerne les empâtages destinés à préparer des compositions anti-mousse.

Les différentes étapes du procédé peuvent être de durées variables et accomplies dans des appareillages séparés.
30

Quelle que soit la forme poudre ou bouillie de la silice de précipitation, il est particulièrement intéressant de constater que le débullage des compositions pour élastomères préparées avec l'empâtage, est beaucoup plus facile qu'auparavant.

35 S'agissant des huiles silicones mises en œuvre dans le procédé selon l'invention, on choisira, de préférence, des polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques, et préférentiellement linéaires.

Ainsi, la matière silicone peut être, en premier lieu, une MS₁ polyaddition comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS *A* dont les fonctions de réticulation *Fa* sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle -,
5 ces POS *A* :
 - comprenant au moins deux groupements Si-*Fa* par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
 - et ayant une viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,
10 ce POS *A* étant destiné à réagir avec le POS *B*,
- au moins une huile silicone réactive POS *B*, dont les fonctions de réticulation *Fb* sont des fonctions hydrogène, ce POS *B* comprenant au moins deux groupements Si-H par molécule (de préférence au moins trois quand le POS *A* ne comprend que deux Si-Vi
15 par molécule), ces Si-H étant avantageusement situés dans la chaîne,
- et/ou au moins un POS *E* non réactif.

Pour que cette matière silicone MS₁ soit réticulable par polyaddition, il est nécessaire de lui adjoindre :

- 20 ▪ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- 25 ▪ éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

Le POS *A* peut être -par exemple- une huile polydialkyle-(méthyle)-siloxane α,ω -divinylé. De préférence, le POS *A* utilisé pour la préparation de la suspension est un
30 POS *A* vinylé porteur d'au moins deux motifs Si-Vi par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS *B* ne comporte que deux motifs Si-H par molécule.

Le POS *B* est par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore un POS hydrogéné ramifié comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs porteurs de SiH.

35 Le POS *E* peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkylesiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles, éventuellement en bout de chaîne et dans la chaîne de fonctions tels que par exemple des hydroxyles.

Les huiles silicones (*A*, *B*, *E*) préférées comprennent essentiellement des motifs

R^1_2 SiO, les symboles R^1 , identiques ou différents, représentant des groupements (cyclo)alkyles en C_1 - C_{10} éventuellement halogénés, des groupements alcényles en C_1 - C_{12} , des groupements aryles, ces radicaux R^1 étant éventuellement substitués ou halogénés.

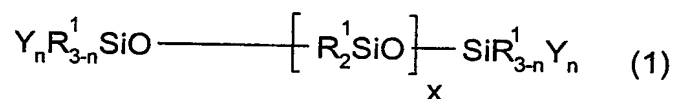
5 A titre de groupements :

- alkyle : on peut citer notamment les groupements méthyle, éthyle propyle et butyle,
- alkyle halogéné : on peut citer le 3-3-trifluoropropyle,
- cyclo-alkyle : on peut citer le cyclo-hexyle,
- alcényle : on peut citer le vinyle,
- 10 - aryle : on peut citer le groupement phényle.

Par exemple, au moins 85 % des groupements R^1 représentent des groupements méthyles.

En second lieu, la matière silicone peut être une MS_2 polycondensation comportant :

- 15 ■ au moins une huile silicone réactive POS C dont les fonctions de réticulation Fc réagissent par polycondensation, ces POS C répondant à la formule (1) suivante :



20 dans laquelle :

- 25 * R^1 représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupements hydrolysables ou condensables OR^{11} avec R^{11} répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R^c ,
- * n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec $n = 1$, quand Y est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s, ce POS C étant destiné à réagir avec un autre POS C ou avec au moins un
- 30 réticulant D ,
- et/ou au moins un POS E non réactif différent du ou des POS C .

Pour que cette matière silicone soit réticulable par polycondensation, il est nécessaire de lui adjoindre :

- 35 ■ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation ;

- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

Dans les produits de formule (1) généralement utilisés industriellement, au moins 80 % en nombre des radicaux R sont des radicaux méthyle, les autres radicaux peuvent être généralement des radicaux phényle.

10

Comme exemples de groupes Y hydrolysables, on peut citer les groupes amino, acylamino, aminoxy, cétiminoxy, iminoxy, énoxy, alcoxy, alcoxy-alkylène-oxy, acyloxy et phosphato et, par exemple, parmi ceux-ci :

- pour les groupes Y amino : groupes n-butylamino, sec-butylamino et cyclohexylamino,
- 15 - pour les groupes acylamino N substitué : le groupe benzoyl-amino,
- pour les groupes aminoxy : les groupes diméthylaminoxy, diéthylaminoxy, dioctylaminoxy et diphénylaminoxy,
- pour les groupes iminoxy et cétiminoxy : ceux dérivés de l'acétophénone-oxime, l'acétone-oxime, la benzophénone-oxime, la méthyl-éthyl cétoxime, la
- 20 diisopropylcétoxime et la chlorocyclohexanone-oxime,
- pour les groupes Y alcoxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les groupes méthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, hexyloxy et octyloxy,
- pour les groupes Y alcoxy-alkylène-oxy : le groupe méthoxy-éthylène-oxy,
- pour les groupes Y acyloxy : les groupes ayant de 1 à 8 atomes de carbone comme les
- 25 groupes formyloxy, acétoxy, propionyloxy et éthyl-2 hexanoyloxy,
- pour les groupes Y phosphato : ceux dérivant des groupes phosphates de diméthyle, phosphate de diéthyle et phosphate de dibutyle.

Comme groupes Y condensables, on peut citer les atomes d'hydrogène et les atomes d'halogène, de préférence le chlore.

30

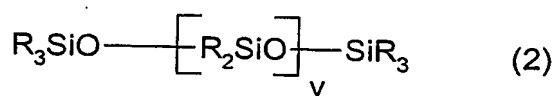
Les POS C réactifs utilisés de préférence sont les diorganopolysiloxanes α , ω -dihydroxylés de formule (1) dans laquelle Y = OH, n = 1 et x a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s et, de préférence, entre 5.000 et 80.000 mPa.s.

35

Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS C hydroxylés de formule (1) un mélange constitué de plusieurs polymères

hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (1) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule R_2SiO , des motifs T de formule $RSiO_{3/2}$ et/ou des motifs Q de formule SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Cette MS_2 polycondensation peut comprendre également une huile silicone non réactive comportant des POS *E* non réactifs répondant à la formule (2) suivante :



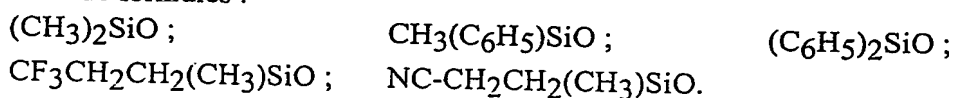
dans laquelle :

- * les substituants R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés monovalents,
- * le symbole y a une valeur suffisante pour conférer aux polymères une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 10 et 10.000 mPa.s.

Comme exemples de radicaux R, on peut citer les radicaux alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle et octyle, les radicaux phényle.

Comme exemples de radicaux R substitués, on peut citer les radicaux trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle et bétacyanoéthyle.

A titre illustratif de motifs représentés par la formule R_2SiO peuvent être cités ceux de formules :



Il doit être indiqué de plus que les polymères hydroxylés de formule (2) peuvent éventuellement comprendre, à côté des motifs D de formule R_2SiO , des motifs T de formule $RSiO_{3/2}$ et/ou des motifs SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces pourcentages exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

Les réticulants *D* destinés à réagir avec les POS *C* de la MS polycondensation sont porteurs de fonctions de réticulation hydroxyles *Fd* et/ou de fonctions OR (R=alkyle en C_1-C_{20}) précurseur des fonctions *Fd*, ces fonctions de réticulation étant aptes à réagir

avec d'autres fonctions *Fc* du POS *C* et/ou *Fd* du réticulant *D*. Ce dernier est de préférence choisi(s) parmi :

- les silanes de formule générale :



dans laquelle :

- les substituants *R*, identiques ou différents, ont les mêmes significations générales ou particulières que celles données ci-avant dans la formule (1),
- 10 - les symboles *Y'*, identiques ou différents, représentent les mêmes groupes hydrolysables ou condensables que ceux mentionnés ci-avant à propos des groupes *Y* de la formule (1),
- les produits d'hydrolyse partielle d'un silane de formule (3), ledit réticulant *D* étant obligatoire quand le (ou les) POS *C* réactif(s) sont des POS α,ω -dihydroxylés, et facultatif (mais souhaitable) quand le (ou les) POS *C* réactif(s) portent à chaque extrémité de chaînes des groupes condensables
- 15 (autres que OH) ou hydrolysables.

Comme autres exemples de réticulants *D* sélectionnés parmi les silanes monomères, on peut citer plus particulièrement les polyacyloxysilanes, les polyalcoxysilanes, les polycétiminoxysilanes et les polyiminoxysilanes, et en particulier les silanes suivants :

20 $CH_3Si(OCOCH_3)_3$; $C_2H_5Si(OCOCH_3)_3$;
 $(CH_2=CH)Si(OCOCH_3)_3$; $C_6H_5Si(OCOCH_3)_3$; $CF_3CH_2CH_2Si(OCOCH_3)_3$;
 $NC-CH_2CH_2Si(OCOCH_3)_3$; $CH_2ClSi(OCOCH_2CH_3)_3$;
 25 $CH_3Si[ON=C(CH_3)C_2H_5]_2(OCH_2CH_2OCH_3)$;
 $CH_3Si[ON=CH-(CH_3)_2]_2(OCH_2CH_2OCH_3)$;
 $Si(OC_2H_5)_4$; $Si(O-n-C_3H_7)_4$; $Si(O-iso-C_3H_7)_4$; $Si(OC_2H_4OCH_3)_4$;
 $CH_3Si(OCH_3)_3$; $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$; $CH_3Si(OC_2H_4OCH_3)_3$;
 $ClCH_2Si(OC_2H_5)_3$; $CH_2=CHSi(OC_2H_4OCH_3)_3$.

30 Les produits d'hydrolyse partielle, par exemple, des polyalcoxysilanes, appelés habituellement polysilicates d'alkyle, sont des produits bien connus. Le produit le plus couramment utilisé est le polysilicate d'éthyle 40[®] issu de l'hydrolyse partielle de $Si(OC_2H_5)_4$.

35 Les agents réticulants *D* utilisés de préférence dans le cas de l'emploi préféré de POS α, ω -dihydroxylés de formule (1), sont les alkyltrialcoxysilanes et les tétraalcoxysilanes de formule (3) où *R* représente un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et les produits d'hydrolyse partielle de ces silanes préférés.

En troisième lieu, la matière silicone MS peut être du type MS_3 réticulable par polydéshydrogénécondensation. Les POS B' et C' de MS_3 répondent aux mêmes définitions que celles données ci-dessus pour les POS B et C respectivement.

L'homme du métier est à même d'incorporer dans MS_3 le catalyseur et les
5 éventuels additifs appropriés.

Ainsi, l'invention vise également un procédé de préparation d'une composition silicone réticulable par polydéshydrogénécondensation caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS_3 polydéshydrogénécondensation comportant :

- 10 ▪ au moins un POS de type C' porteur de fonctions de réticulation hydroxyles Fc' et/ou de fonctions OR' ($R' =$ alkyle en C_1-C_{30} , alcényle en C_2-C_{30} , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions Fc' , ces fonctions de réticulation Fc' étant aptes à réagir avec
15 d'autres fonctions de réticulation Fb' (SiH) d'au moins un POS de type B', ce POS C' étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (E) non réactif ;
- 20 ▪ au moins une huile silicone réactive POS B', dont les fonctions de réticulation Fb' sont des fonctions hydrogène, ce POS B' comprenant au moins deux groupements $\equiv Si-H$ par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux $\equiv Si-Vi$ par molécule), ces $\equiv Si-H$ étant avantageusement situés dans la chaîne ;
- et/ou au moins un POS E non réactif ;

et en ce que on incorpore :

- 25 ○ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénécondensation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- 30 ○ éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

La vocation de la suspension charge renforçante/huile silicone préparée
35 conformément à l'invention est d'être utilisée dans l'obtention de compositions silicones liquides ou pâteuses réticulables par polyaddition ou polycondensation, de préférence, en élastomère silicone dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée, ou de compositions silicones liquides ou pâteuses non réactives (anti-mousse).

C'est ainsi que selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polyaddition, consistant à incorporer notamment dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants:

- éventuellement un ou plusieurs POS *A* tel que défini ci-dessus,
- un ou plusieurs POS *B* tel que défini ci-dessus,
- éventuellement un ou plusieurs POS *E* non réactif(s), tel(s) que défini(s) ci-dessus, utile(s) comme diluant(s),
- un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

Selon une première variante de ce procédé :

- on produit la composition sous forme de systèmes bi-composants P_1 et P_2 destinés à être mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS *A* et *B*,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P_1 ou P_2 contienne du catalyseur ϵ , l'autre contenant le POS *B*.

Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides réticulables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

Ces compositions réticulables par polyaddition en élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels η , tels que par exemple une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de Fer. Ces éventuels additifs η peuvent être également constitués par des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisants ou des promoteurs d'adhérence.

L'invention vise également un procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable par polycondensation caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer, notamment, dans la suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini ci-dessus, les produits suivants :

- β' - éventuellement un ou plusieurs POS *C* tel que défini ci-dessus ;
- δ' - un ou plusieurs agent(s) réticulant(s) *D* ;

- γ' - éventuellement un ou plusieurs POS *E*, tel que défini ci-dessus et utile(s) comme diluant(s) ;
- ε' - un système catalytique comprenant un catalyseur de condensation ;
- ν' - éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- ρ' - éventuellement de l'eau ;
- κ' - éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

Pour ce qui concerne les charges ν' , elles ont généralement un diamètre particulaire supérieur à 0,1 μm et sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les zirconates, les argiles calcinées, les terres de diatomées, le carbonate de calcium, des aluminés.

Selon une première variante du procédé d'obtention d'une composition silicone réticulable ou durcissable par polycondensation en élastomère, on produit une composition monocomposante (c'est-à-dire à un seul emballage) destinée à réticuler en présence d'humidité, en particulier d'humidité apportée par l'air ambiant ou par l'eau présente et/ou ajoutée au sein de la composition, à la température ambiante et/ou sous l'effet de la température pouvant aller, par exemple de 25° C à une valeur inférieure à 100° C. Dans ce cas, le catalyseur de réticulation ε' utilisé est un catalyseur métallique qui est choisi notamment parmi les monocarboxylates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain, un chélate d'étain de valence IV, un chélate d'étain de valence IV hexacoordiné, les silanes aminés, un dérivé organique du titane, un dérivé organique du zirconium.

Selon une seconde variante du procédé de préparation de compositions réticulables en élastomères :

- on produit chaque composition sous forme d'un système à deux composants (ou à deux emballages) P1 et P2, destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour conduire à un élastomère de polycondensation,
- et on fait en sorte que l'une seulement des parties P1 ou P2 contienne le catalyseur ε' et éventuellement le (ou les) agent(s) réticulant(s) *D*, à l'exclusion du POS *C*.

Dans le cas des compositions à deux composants, le catalyseur ε' de polycondensation utilisé est de préférence un dérivé organique de l'étain tel que défini supra. une amine ou un mélange de ces espèces ou un dérivé organique du titane.

Les mélanges intervenant dans ces procédés peuvent être réalisés à l'aide de dispositifs connus et appropriés. Il peut s'agir, par exemple, des mélangeurs conventionnels utilisés habituellement pour ces préparations :

- 5
 - mélangeurs à bras,
 - mélangeurs internes,
 - mélangeurs planétaires,
 - mélangeurs à pales en soc de charrue,
 - mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif,
 - mélangeurs extrudeurs continus,
- 10
 - ou d'autres dispositifs discontinus ou continus :
 - réacteurs agités,
 - mélangeurs statiques.

15 L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte (N_2). Il convient d'ailleurs que, dans ces conditions, l'huile silicone, l'eau mais également l'agent de comptabilisation se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

Les exemples qui suivent illustrent :

- 20
 - la préparation des suspensions de charge renforçante dans une matière silicone, conformes à l'invention,
 - l'application de ces suspensions comme matière première pour l'obtention de compositions bi-composantes réticulables en élastomères silicones RTV II de polyaddition,
- 25
 - ainsi que l'évaluation des propriétés viscoélastiques des suspensions et des propriétés mécaniques des élastomères réticulés par polyaddition obtenus à partir desdites suspensions.

30 EXEMPLES

Préparation 1 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41.2 g d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) sont alors ajoutés en une heure sous agitation et le mélange est poursuivi trente minutes à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane

α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. L'ensemble forme une pâte.

Au bout de dix minutes, il se produit alors la séparation de phase décrite dans le brevet WO 02/44259 mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

- 5 La phase aqueuse contenant 388 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors 175 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s dans la cuve et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C.
- 10 On prélève alors un échantillon pour en analyser la rhéologie.

Préparations 2 à 6 :

- 15 Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h30 à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

- 20 La phase aqueuse contenant environ 380-400 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve 175 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s puis une quantité x d'huile
- 25 polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C. On poursuit encore le chauffage à 150 °C pendant 2 h sous vide (environ 20-50 mmHg).

- 30 On refroidit alors et quand la température est descendue à environ 60 °C on ajoute sous agitation 143 g d'huile α,ω -triméthylsilylpolydiméthylsiloxane (huile « méthylée ») de viscosité environ 50 mPa.s et 21,6 g de huile hydroxylée fluide. Après 30 min de mélange (toujours à 336 Tr/min), on vidange la cuve.

Tableau 1

Préparation	2	3	4	5	6
X	0	1	3	5	7

Préparation 7 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur « papillon » tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 336 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h30 à 336 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 300 Tr/min.

La phase aqueuse contenant 402 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve 122.5 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de viscosité environ 50000 mPa.s puis 5 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile « hydroxylée ») de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C.

On prélève alors un échantillon pour en analyser la rhéologie.

Résultats

La rhéologie des préparations est étudiée soit au moyen d'un rhéomètre Haake RS75 en géométrie cône-plan, soit au moyen d'un viscosimètre à aiguille Brookfield

Etude de la consistance et de l'impact de l'ajout d'huile hydroxylée fluide sur la consistance du mélange

On réalise une mesure d'écoulement (cône Ti de 20 mm de diamètre pour 2° d'angle, à 23°C). Le tableau 2 ci-dessous donne les valeurs des gradients (en s⁻¹) en fonction de la contrainte. Plus le gradient est faible plus la consistance du produit est élevée.

Tableau 2

	Préparation 1	Préparation 7
<i>Taux de silice</i>	Environ 29 %	Environ 31,2 %
Contrainte (Pa)	Gradient (s⁻¹)	Gradient (s⁻¹)
1000	0,053	0,28
4000	0,34	1,66

Commentaires : On le constate, l'ajout d'huile hydroxylée a eu un fort effet de diminution de la consistance du produit puisque malgré l'augmentation sensible du taux de silice, les valeurs de gradients sont beaucoup plus faible dans la préparation 7 que dans la préparation 1. Ceci permet de consommer moins de puissance pendant le procédé.

10 Etude de la viscosité finale des produits

La viscosité des produits est suivie en fonction de x. La mesure est réalisée avec l'aiguille 7 du viscosimètre Brookfield en réalisant un gradient de vitesse. La valeur de viscosité est prise au bout d'une minute.

Le tableau 3 ci-après donne les conditions et les résultats expérimentaux.

15

Tableau 3

	Préparation 2	Préparation 3	Préparation 4	Préparation 5	Préparation 6
x	0	1	3	5	7
Taux de silice (%)	23,0	23,0	22,9	22,9	22,8
Vitesse de rotation de l'aiguille (Tr/min)	Viscosité (mesure après 1 semaine de stockage) (Pa.s)				
0,5	392	280	184	160	136
1	316	220	156	132	124
2,5	259	187	138	114	110
5	230	169	123	103	99,2
10	208	155	114	95	91
	Viscosité (mesure à 10-11 semaines) (Pa.s)				
0,5	440	368	192	126	128*
1	352	272	168	124	120*
2,5	272	210	147	120	107*
5	238	178	132	109	98,4*
10	213	156	120	100	91,6*

* mesure à 9 semaines

Commentaires : la variation du taux de silice n'est pas significative. En revanche la diminution de viscosité des empâtages avec l'augmentation de x est très importante (de 400 Pa.s à 130 Pa.s).

Par ailleurs les empâtages sont stables dans le temps comme le montre l'absence d'évolution de la viscosité sur plusieurs semaines.

Préparation 8 :

Dans un mélangeur uniaxial équipé d'un agitateur " papillon " tripale, 200 g de silice précipitée Zeosil® 132 de Rhodia sont incorporées dans 465 g d'eau déminéralisée et la suspension est mélangée à 400 Tr/min jusqu'à l'obtention d'une pâte lisse et homogène. 41,2 g d'hexaméthylsilazane (HMDZ) sont alors ajoutés et on laisse le traitement de la silice se faire pendant 1h15 à 400 Tr/min. 272 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de viscosité environ 14000 mPa.s sont ajoutés dans la cuve. Au bout de dix minutes, les deux phases commencent à se séparer mais l'agitation est poursuivie une heure à 400 Tr/min.

La phase aqueuse contenant environ 400 g d'eau limpide (sans silice) est retirée du mélangeur et la phase silicone, restée dans la cuve est remise sous agitation. On ajoute alors dans la cuve 122 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de viscosité environ 14000 mPa.s puis 105 g d'huile polydiméthylsiloxane α,ω -dihydroxylée (huile "hydroxylée") de très faible viscosité (4-5 Si par chaîne) et l'ensemble est chauffée sous balayage d'azote pendant 1h30 à environ 100 °C.

On poursuit encore le chauffage à 150 °C pendant 2 h sous vide (environ 20-50 mmHg). On refroidit alors et quand la température est descendue à environ 60 °C on ajoute sous agitation 143 g d'huile α,ω -triméthylsilyl polydiméthylsiloxane (huile "méthylée") de viscosité environ 50 mPa.s, 53,0 g d'huile "hydroxylée" de viscosité 14000 mPa.s et 10,0 g de l'huile hydroxylée fluide. Après 30 min de mélange (toujours à 400 Tr/min), on vidange la cuve.

Ultérieurement, au moins 24 h après la formulation de l'empâtage, la composition a été réticulée à l'aide d'un catalyseur comportant un mélange de silanes et un catalyseur de polycondensation à l'étain dans les proportions 100/1,5.

Résultats

Aucun témoin sans additif (huile hydroxylée fluide) n'a pu être formulé à cause de la trop grande viscosité. La rhéologie des préparations est étudiée au moyen d'un viscosimètre à aiguille Brookfield. Les mesures sont réalisées avec l'aiguille 7 et une vitesse de rotation de 10Tr/min. Les propriétés mécaniques sont étudiées sur éprouvette haltère (pour la

traction à la rupture) ou haricot entaillé (pour la traction au déchirement) à l'aide d'un dynamomètreXXX.

5 Préparation 9 :

	Taux de silice	Environ 24,2 %
	Viscosité (Pa.s)	58
	Propriétés sur film réticulé	
10	Dureté (Shore A)	19
	Résistance à la déchirure (kN/m)	32
	Résistance à la rupture (MPa)	6.0
	Allongement à la rupture (%)	508
	Module à 100% (MPa)	0,55

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire silicique, dans une matière silicone (*MS*) comprenant :

5 ➤ *MS*₁ polyaddition :

- au moins un polyorganosiloxane POS de type *A* porteur de fonctions de réticulation *Fa* alcényles aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb* (SiH) d'au moins un POS de type *B*, ce POS *A* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

- 10 et au moins un POS de type *B* porteur de fonctions de réticulation *Fb* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fa* alcényles du ou des POS *A* ;

○ et/ou *MS*₂ polycondensation :

- au moins un POS de type *C* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc* et/ou de fonctions OR (R= alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc* étant aptes à réagir avec des fonctions de réticulation *Fc* de ce POS *C* ou d'autres POS *C*, et avec des fonctions de réticulation d'au moins un réticulant *D*, ce POS *C* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;

20 ➤ et/ou *MS*₃ polydéshydrogénécondensation :

- au moins un POS de type *C'* porteur de fonctions de réticulation hydroxyles *Fc'* et/ou de fonctions OR' (R'= alkyle en C₁-C₃₀, alcényle en C₂-C₃₀, aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions *Fc'*, ces fonctions de réticulation *Fc'* étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) d'au moins un POS de type *B'*, ce POS *C'* étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (*E*) non réactif ;
- et au moins un POS de type *B'* porteur de fonctions de réticulation *Fb'* (SiH) aptes à réagir avec les fonctions de réticulation *Fb'* OH ou OR' du ou des POS *C'* ;

30 ➤ et/ou *MS*₄ :

- ou au moins un POS (*E*) non réactif ;

• cette suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions réticulables par polyaddition et/ou par polycondensation et/ou par déshydrogénécondensation ou des compositions silicone anti-mousse ;

• ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels une suspension aqueuse de charge particulaire silicique est rendue hydrophobe par traitement à l'aide d'au moins un réactif

halogéné, ce traitement comprenant un transfert de la silice rendue hydrophobe dans une phase non aqueuse et au moins une étape d'élimination au moins partielle de l'eau;

• l'agent de compatibilisation (*AC*) étant :

- 5 ~ *AC I* (Voie I) : soit sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyl-tétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré;
- 10 ~ *AC II* (Voie II) : soit sélectionné parmi les halogénosilanes R^c -substitués avec R^c = hydrogène, alkyle en C_1 - C_{30} , alcényle en C_2 - C_{30} , aryle, et R^c étant éventuellement substitué (de préférence halogéné), de préférence parmi les chlorosilanes R^c -substitués et leurs mélanges;

ledit procédé étant caractérisé :

15 1. en ce que :

➤ selon la voie I :

Ia)-- la charge particulière est sélectionnée dans le groupe des silices de précipitation,

20

Ib)-- l'agent de compatibilisation (*AC.I*) ajouté en une ou plusieurs fractions quantitativement et/ou qualitativement identiques ou différentes entre elles, dans le milieu de préparation,

25

Ic)-- le mélange de tout ou partie de la *MS*, de la charge, d'eau, et de l'*AC* ou des *AC*, est réalisé éventuellement en partie à chaud et en faisant en sorte que la quantité d'eau soit telle que le ratio pondéral $r = (\text{eau} / \text{eau} + \text{silice}) \times 100$ se définisse comme suit: $40 \leq r \leq 99$, de préférence $60 \leq r \leq 90$,

30

Id)-- éventuellement on soutire au moins une partie de l'eau relarguée et des sous-produits de la réaction de *AC.I* avec *MS* et avec la charge,

Ie)-- éventuellement on élimine les espèces volatiles, de préférence à chaud sous courant gazeux ou sous vide,

35

If)-- et on refroidit si nécessaire,

➤ selon la voie II :

IIa)-- on prépare ou on met en œuvre une suspension aqueuse de silice comprenant :

- de la silice,
- de l'eau éventuellement acidifiée,
- au moins un stabilisant de liaisons hydrogène,

IIb)-- éventuellement, on incorpore une partie de la matière silicone MS, dans la suspension aqueuse de silice obtenue à l'issue de l'étape IIa),

IIc)-- on greffe sur la silice des motifs hydrophobes formés par des motifs $\equiv\text{Si}-(\text{R}^c)_1 \text{ à } 3$ avec $\text{R}^c =$ hydrogène, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$, aryle, ces groupements R^c étant éventuellement substitués (de préférence halogénés), en mettant cette silice en présence d'AC II de type halogénosilanes agissant à titre de précurseurs de ces motifs et en laissant réagir, de préférence en agitant l'ensemble, éventuellement à chaud,

IId)-- on fait en sorte que s'opère le transfert de la silice greffée par des motifs hydrophobes, de la phase aqueuse vers la phase non aqueuse,

IIf)-- éventuellement on soutire au moins une partie de la phase aqueuse et des sous-produits de réaction,

IIf)-- on refroidit si nécessaire,

IIf)-- éventuellement on lave l'acidité résiduelle de la phase non aqueuse,

IIf)-- on mélange la totalité ou le reste de la matière silicone MS avec la charge désormais hydrophobe,

IIf)-- on évapore l'eau résiduelle,

IIf)--et on recueille une huile constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable, de préférence sans jamais être passé par une silice hydrophobe séchée;

les voies I & II conduisant à une huile (ou empâtage) constituée par une suspension de charge particulaire hydrophobe dans une matière silicone réticulable ;

2. et en ce que l'on met en œuvre au moins un autre agent de compatibilisation (*AC III*) choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

à l'exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

avec la condition C1 selon laquelle si $AC = AC I$ et si $AC III$ comprend au moins un POS α,ω -dihydroxylé (i),

alors ce dernier est associé avec au moins un élément des sous-groupes (ii) à (iii);

et sans exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- 5 (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^c ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- 10 (iv) et leurs mélanges ;

avec la condition C2 selon laquelle si $AC = AC I$, alors $AC I$ est différent de tout agent de compatibilisation sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, en particulier les disilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane;

15

et sans exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- 20 ▪ des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

25 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation (*AC III*) est choisi dans le groupe comprenant :

- (i) les POS porteurs dans et/ou aux extrémités de leurs chaînes des fonctions de compatibilisation OR^{III} dans lesquelles R^{III} correspond indépendamment à l'hydrogène ou à un radical répondant à la même
- 30 définition que celle donnée supra pour R^c ;
- (ii) les résines siloxaniques ;
- (iii) les silanes ;
- (iv) et leurs mélanges ;

35 et en ce que cet agent de compatibilisation (*AC III*) est associé à au moins un catalyseur de condensation sélectionné de préférence parmi :

- o les bases fortes, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : KOH, LiOH, NaOH et leurs mélanges ;

- les sels métalliques, et plus préférentiellement encore dans le sous-groupe comprenant : les sels d'étain, les sels de titane et leurs mélanges ;
- les sels d'acide triflique ;
- et leurs mélanges ;

5 et sans exclusion :

- des siloxanes à terminaisons hydroxyles de bas poids moléculaire (avantageusement inférieur à 1000g/mole) di ou monofonctionnels ;
- des amines, comme par exemple les alkylamines, (telle que la diéthylamine) et/ou les silylamines ;
- 10 ▪ et des tensioactifs et plus particulièrement les tensioactifs cationiques.

15 5 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de compatibilisation *AC III* est incorporé après l'*AC I* ou l'*AC II*, de préférence après le soutirage de tout ou partie de la phase aqueuse, pour autant que ledit soutirage intervienne.

20 6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que *AC III* est ajouté à hauteur de 0,5 à 40 % en poids de préférence de 0,5 à 30 % en poids par rapport à la quantité de charge particulaire silicique mise en œuvre dans la suspension.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'on choisit :

- 25 ▪ une ou des silice(s) de précipitation, se présentant de préférence essentiellement sous forme de bouillie et dont la surface spécifique BET est comprise entre 50 et 400 m²/g,
- et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25°C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.s.

30

8 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la voie II, on fait intervenir lors de l'étape IIa), au moins un précurseur de résine silicone MQ, de préférence un silicate, et plus préférentiellement encore un silicate de sodium.

35 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la voie II, le stabilisant/initiateur de liaisons hydrogène est choisi parmi les solvants organiques, de préférence dans le groupe comprenant les alcools, les cétones, les amides, les alcanes et leurs mélanges.

10 - Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que dans la voie II, l'acidification de la suspension aqueuse (phase aqueuse) est réalisée à l'aide d'un acide, de préférence d'un acide minéral, et plus préférentiellement encore un acide est
5 choisi dans le groupe comportant : HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 et leurs mélanges.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans la voie II, la matière silicone MS comprend au moins un oligoorganosiloxane, de préférence un diorganosiloxane, et plus préférentiellement encore l'hexaméthylidisiloxane
10 (M_2).

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la silice utilisée de silice(s) précipitée(s).

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que en ce que l'on met en oeuvre une MS polyaddition MS_1 comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS A dont les fonctions de réticulation Fa sont des fonctions alcényle - de préférence vinyle - ,

ces POS A :

- comprenant au moins deux groupements $\text{Si}-Fa$ par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne,
- et ayant une viscosité dynamique à 25°C , inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

ce POS A étant destiné à réagir avec le POS B ,

- au moins une huile silicone réactive POS B , dont les fonctions de réticulation Fb sont des fonctions hydrogène, ce POS B comprenant au moins deux groupements $\text{Si}-\text{H}$ par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux $\text{Si}-\text{Vi}$ par molécule), ces $\text{Si}-\text{H}$ étant avantageusement situés dans la chaîne,
- et/ou au moins un POS E non réactif ;

et en ce que on incorpore :

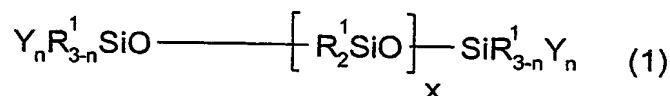
- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polyaddition (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;

- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

5 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une MS polycondensation MS_2 comportant :

- au moins une huile silicone réactive POS C dont les fonctions de réticulation Fc réagissent par polycondensation, ces POS C répondant à la formule (1) suivante :

10



dans laquelle :

15

- * R^1 représente des radicaux hydrocarbonés monovalents identiques ou différents, et Y représente des groupements hydrolysables ou condensables OR^{11} avec R^{11} répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R^c ,

20

- * n est choisi parmi 1, 2 et 3 avec $n = 1$, quand Y est un hydroxy, et x a une valeur suffisante pour conférer aux huiles de formule (1) une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1.000 et 200.000 mPa.s, ce POS C étant destiné à réagir avec un autre POS C ou avec au moins un réticulant D ,

25

- et/ou au moins un POS E non réactif différent du ou des POS C ;

et en ce que on incorpore :

30

- un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de condensation,
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

35

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une MS polydéshydrogénécondensation MS_3 comportant :

- 5 ▪ au moins un POS de type C' porteur de fonctions de réticulation hydroxyles Fc' et/ou de fonctions OR' ($R' =$ alkyle en C_1-C_{30} , alcényle en C_2-C_{30} , aryle, éventuellement substitués (de préférence halogénés)) précurseur des fonctions Fc' , ces fonctions de réticulation Fc' étant aptes à réagir avec d'autres fonctions de réticulation Fb' (SiH) d'au moins un POS de type B' , ce POS C' étant pris seul ou en mélange avec au moins un POS (E) non réactif ;
- 10 ▪ au moins une huile silicone réactive POS B' , dont les fonctions de réticulation Fb' sont des fonctions hydrogène, ce POS B' comprenant au moins deux groupements $\equiv Si-H$ par molécule (de préférence au moins trois quand le POS A ne comprend que deux $\equiv Si-Vi$ par molécule), ces $\equiv Si-H$ étant avantageusement situés dans la chaîne ;
- 15 ▪ et/ou au moins un POS E non réactif ;

et en ce que on incorpore :

- 20 ○ un système catalytique comprenant un catalyseur métallique de polydéshydrogénécondensation (de préférence de nature platinique) et éventuellement un inhibiteur ;
- éventuellement une ou plusieurs charge(s) semi-renforçante(s), non renforçante(s) ou de bourrage ;
- éventuellement de l'eau ;
- 25 ○ éventuellement un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi des pigments, des plastifiants, d'autres modificateurs de rhéologie, des stabilisants et/ou des promoteurs d'adhérence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/03817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/06 C08L83/04 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L C08J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/37549 A (CANPONT DOMINIQUE ;HOWE FABienne (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHONE) 29 June 2000 (2000-06-29) cited in the application claims 1-11 claim 3 page 8, line 5 - page 9, line 9	1-15
X	FR 2 817 262 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 May 2002 (2002-05-31) cited in the application claims 1-13 ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

03/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03817

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/58997 A (CANPONT DOMINIQUE ; PLANTIER ANDRE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHON) 30 December 1998 (1998-12-30) cited in the application claims 1-10 page 3, line 5 - line 33 page 8, line 1 - page 9, line 28 page 11, line 31 - page 12, line 6 page 13, line 21 - page 14, line 12	1
X	EP 0 982 268 B (DOW CORNING) 1 March 2000 (2000-03-01) claims 1-10 page 2, line 24 - line 27 page 4, line 2 - line 24 page 4, line 35 - page 5, line 8	1
X	EP 0 900 829 B (DOW CORNING) 10 March 1999 (1999-03-10) claims 1-10 page 3, column 3, line 38 - column 4, line 18 page 4, column 5, line 30 - line 50	1
A	EP 0 778 307 A (DOW CORNING) 11 June 1997 (1997-06-11) claims 1-4	1
A	US 5 750 610 A (BURNS GARY THOMAS ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) claims 1,16 column 7, line 1 - line 49 column 7, line 60 - column 8, line 2	1
A	EP 1 217 042 A (GEN ELECTRIC) 26 June 2002 (2002-06-26) claim 1 page 3, line 56 - page 4, line 33	1
A	EP 0 475 132 B (IDEMITSU KOSAN CO) 18 March 1992 (1992-03-18) claims 1,6-13 page 3, column 3, line 23 - column 4, line 57	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0037549	A	29-06-2000	FR 2787461 A1	23-06-2000
			AT 226607 T	15-11-2002
			AU 1784000 A	12-07-2000
			CA 2356374 A1	29-06-2000
			CN 1348478 T	08-05-2002
			DE 69903663 D1	28-11-2002
			DE 69903663 T2	26-06-2003
			DK 1141108 T3	30-12-2002
			EP 1141108 A1	10-10-2001
			ES 2182589 T3	01-03-2003
			WO 0037549 A1	29-06-2000
			JP 2002533507 T	08-10-2002
			PT 1141108 T	31-03-2003
			US 6462104 B1	08-10-2002
FR 2817262	A	31-05-2002	FR 2817262 A1	31-05-2002
			AU 2206402 A	11-06-2002
			CN 1478126 T	25-02-2004
			EP 1337581 A1	27-08-2003
			WO 0244259 A1	06-06-2002
			US 2004044113 A1	04-03-2004
WO 9858997	A	30-12-1998	FR 2764894 A1	24-12-1998
			AU 746842 B2	02-05-2002
			AU 8342698 A	04-01-1999
			CA 2294116 A1	30-12-1998
			EP 0991712 A1	12-04-2000
			WO 9858997 A1	30-12-1998
			JP 2000513047 T	03-10-2000
			US 2002143082 A1	03-10-2002
			US 2001034402 A1	25-10-2001
			US 2004077767 A1	22-04-2004
EP 0982268	B	01-03-2000	US 6051672 A	18-04-2000
			DE 69906895 D1	22-05-2003
			DE 69906895 T2	12-02-2004
			EP 0982268 A1	01-03-2000
			JP 2000080201 A	21-03-2000
EP 0900829	B	10-03-1999	US 5908660 A	01-06-1999
			DE 69802483 D1	20-12-2001
			DE 69802483 T2	27-06-2002
			EP 0900829 A1	10-03-1999
			JP 11157825 A	15-06-1999
EP 0778307	A	11-06-1997	US 5679725 A	21-10-1997
			EP 0778307 A2	11-06-1997
			JP 9279031 A	28-10-1997
US 5750610	A	12-05-1998	AU 6280998 A	09-09-1998
			BR 9807723 A	15-02-2000
			CA 2279296 A1	27-08-1998
			CN 1248225 T	22-03-2000
			DE 69823173 D1	19-05-2004
			EP 0963344 A1	15-12-1999
			JP 3319763 B2	03-09-2002
			JP 2000512972 T	03-10-2000
			TW 381065 B	01-02-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5750610	A		WO 9837015 A1	27-08-1998
EP 1217042	A	26-06-2002	US 2002074685 A1	20-06-2002
			EP 1217042 A1	26-06-2002
			JP 2002254427 A	11-09-2002
			US 2002145227 A1	10-10-2002
			US 2002140127 A1	03-10-2002
EP 0475132	B	18-03-1992	JP 2646150 B2	25-08-1997
			JP 4108606 A	09-04-1992
			CA 2049897 A1	28-02-1992
			DE 69129570 D1	16-07-1998
			DE 69129570 T2	15-10-1998
			EP 0475132 A1	18-03-1992
			US 5651921 A	29-07-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03817

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K9/06 C08L83/04 C08J3/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L C08J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/37549 A (CANPONT DOMINIQUE ;HOWE FABIENNE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHONE) 29 juin 2000 (2000-06-29) cité dans la demande revendications 1-11 revendication 3 page 8, ligne 5 - page 9, ligne 9	1-15
X	FR 2 817 262 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 mai 2002 (2002-05-31) cité dans la demande revendications 1-13	1-15
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03817

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98/58997 A (CANPONT DOMINIQUE ; PLANTIER ANDRE (FR); POUCHELON ALAIN (FR); RHON) 30 décembre 1998 (1998-12-30) cité dans la demande revendications 1-10 page 3, ligne 5 - ligne 33 page 8, ligne 1 - page 9, ligne 28 page 11, ligne 31 - page 12, ligne 6 page 13, ligne 21 - page 14, ligne 12	1
X	EP 0 982 268 B (DOW CORNING) 1 mars 2000 (2000-03-01) revendications 1-10 page 2, ligne 24 - ligne 27 page 4, ligne 2 - ligne 24 page 4, ligne 35 - page 5, ligne 8	1
X	EP 0 900 829 B (DOW CORNING) 10 mars 1999 (1999-03-10) revendications 1-10 page 3, colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 18 page 4, colonne 5, ligne 30 - ligne 50	1
A	EP 0 778 307 A (DOW CORNING) 11 juin 1997 (1997-06-11) revendications 1-4	1
A	US 5 750 610 A (BURNS GARY THOMAS ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) revendications 1,16 colonne 7, ligne 1 - ligne 49 colonne 7, ligne 60 - colonne 8, ligne 2	1
A	EP 1 217 042 A (GEN ELECTRIC) 26 juin 2002 (2002-06-26) revendication 1 page 3, ligne 56 - page 4, ligne 33	1
A	EP 0 475 132 B (IDEMITSU KOSAN CO) 18 mars 1992 (1992-03-18) revendications 1,6-13 page 3, colonne 3, ligne 23 - colonne 4, ligne 57	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03817

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0037549	A	29-06-2000	FR 2787461 A1	23-06-2000
			AT 226607 T	15-11-2002
			AU 1784000 A	12-07-2000
			CA 2356374 A1	29-06-2000
			CN 1348478 T	08-05-2002
			DE 69903663 D1	28-11-2002
			DE 69903663 T2	26-06-2003
			DK 1141108 T3	30-12-2002
			EP 1141108 A1	10-10-2001
			ES 2182589 T3	01-03-2003
			WO 0037549 A1	29-06-2000
			JP 2002533507 T	08-10-2002
			PT 1141108 T	31-03-2003
			US 6462104 B1	08-10-2002
FR 2817262	A	31-05-2002	FR 2817262 A1	31-05-2002
			AU 2206402 A	11-06-2002
			CN 1478126 T	25-02-2004
			EP 1337581 A1	27-08-2003
			WO 0244259 A1	06-06-2002
			US 2004044113 A1	04-03-2004
WO 9858997	A	30-12-1998	FR 2764894 A1	24-12-1998
			AU 746842 B2	02-05-2002
			AU 8342698 A	04-01-1999
			CA 2294116 A1	30-12-1998
			EP 0991712 A1	12-04-2000
			WO 9858997 A1	30-12-1998
			JP 2000513047 T	03-10-2000
			US 2002143082 A1	03-10-2002
			US 2001034402 A1	25-10-2001
			US 2004077767 A1	22-04-2004
EP 0982268	B	01-03-2000	US 6051672 A	18-04-2000
			DE 69906895 D1	22-05-2003
			DE 69906895 T2	12-02-2004
			EP 0982268 A1	01-03-2000
			JP 2000080201 A	21-03-2000
EP 0900829	B	10-03-1999	US 5908660 A	01-06-1999
			DE 69802483 D1	20-12-2001
			DE 69802483 T2	27-06-2002
			EP 0900829 A1	10-03-1999
			JP 11157825 A	15-06-1999
EP 0778307	A	11-06-1997	US 5679725 A	21-10-1997
			EP 0778307 A2	11-06-1997
			JP 9279031 A	28-10-1997
US 5750610	A	12-05-1998	AU 6280998 A	09-09-1998
			BR 9807723 A	15-02-2000
			CA 2279296 A1	27-08-1998
			CN 1248225 T	22-03-2000
			DE 69823173 D1	19-05-2004
			EP 0963344 A1	15-12-1999
			JP 3319763 B2	03-09-2002
			JP 2000512972 T	03-10-2000
			TW 381065 B	01-02-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03817

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5750610	A		WO 9837015 A1	27-08-1998
EP 1217042	A	26-06-2002	US 2002074685 A1	20-06-2002
			EP 1217042 A1	26-06-2002
			JP 2002254427 A	11-09-2002
			US 2002145227 A1	10-10-2002
			US 2002140127 A1	03-10-2002
EP 0475132	B	18-03-1992	JP 2646150 B2	25-08-1997
			JP 4108606 A	09-04-1992
			CA 2049897 A1	28-02-1992
			DE 69129570 D1	16-07-1998
			DE 69129570 T2	15-10-1998
			EP 0475132 A1	18-03-1992
			US 5651921 A	29-07-1997